

ESTRUTURAS BIDIMENSIONAIS DE GIPSITA OBTIDAS POR ESFOLIAÇÃO EM MEIO LÍQUIDO

SILVA, F. A. S. ¹; PRADO, M. C. ²; BARBOZA, A. P. M. ³; NEVES, B. R. A. ⁴, PINTO, E. S. ⁵

1 Felipe Augusto Santiago da Silva, Bolsista (IFMG), Licenciatura em Física, IFMG *Campus* Ouro Preto, Ouro Preto – MG; fellipesantiago12@outlook.com.br

2 Mariana de Castro Prado, Pesquisadora e Docente do Departamento de Física da UFOP *Campus* Morro do Cruzeiro, Ouro Preto – MG;

3 Ana Paula Moreira Barboza, Pesquisadora e Docente do Departamento de Física da UFOP *Campus* Morro do Cruzeiro, Ouro Preto – MG;

4 Bernardo Ruegger Almeida Neves, Pesquisador e Docente do Departamento de Física da UFMG, Belo Horizonte – MG ;

5 Orientadora: Elisângela Silva Pinto, Pesquisadora e Docente do IFMG *Campus* Ouro Preto, Ouro Preto – MG; elisangela.pinto@ifmg.edu.br

RESUMO

Materiais em escala nanométrica têm sido alvo de muitas pesquisas recentes, devido às novas propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e ópticas que podem apresentar, diferentemente de suas propriedades em escala macroscópica. A produção em grande escala e o conhecimento das propriedades desses novos materiais despertam grande interesse para aplicações em novos dispositivos e utilização como reforço para filmes poliméricos. No entanto, o estudo das propriedades desses novos materiais está no limite do conhecimento, uma vez que possuem estruturas de dimensões nanométricas. A análise e a compreensão das propriedades dos materiais nanométricos tornam-se cruciais para o desenvolvimento tecnológico e a inovação em distintos setores. A presente pesquisa aborda a produção e caracterização de nanomateriais bidimensionais de gipsita (sulfato de cálcio di-hidratado - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), destacando a importância desses materiais devido às suas propriedades únicas. Dois tipos diferentes de gipsita foram estudados: a gipsita rosa e a gipsita fibrosa. A gipsita é um mineral amplamente empregado na indústria, devido à sua facilidade de desidratação e reidratação. As estruturas nanométricas de gipsita foram produzidas pela técnica de esfoliação em fase líquida (LPE). Para a caracterização das amostras produzidas, utilizou-se o equipamento de Microscopia de Varredura por Sonda (SPM) no modo de Microscopia de Força Atômica (AFM), a fim de observar as características desses materiais. Foi possível constatar que essas variedades de gipsita também se esfoliam por meio líquido, obtendo-se estruturas nanométricas semelhantes às apresentadas em estudos anteriores sobre a gipsita branca planar. O estudo realizado, com foco nas propriedades da gipsita em escala nanométrica, representa um passo significativo na compreensão e no aproveitamento desses materiais em diversas áreas de atuação. Diante disso, novas pesquisas e aprofundamentos se fazem necessários, a fim de explorar todo o potencial e os benefícios proporcionados pelos materiais nanométricos, impulsionando assim a inovação tecnológica e o progresso científico.

Palavras-Chave: Materiais nanométricos, gipsita, SPM, AFM.

INTRODUÇÃO

A demanda por novos materiais nanométricos tem crescido significativamente nos últimos anos devido às suas propriedades únicas, tais como maiores resistências mecânica e térmica, além de outras características como a condutividade elétrica. Esses materiais apresentam um grande potencial de aplicação em diversas áreas, como eletrônica, energia, saúde e meio ambiente.

Um material que é frequentemente citado quando se fala sobre nanociência e nanotecnologia é o grafeno, que exibe características peculiares e pode ser empregado em diversos setores, trazendo avanços para o mercado. Isso ocorre devido ao seu potencial no campo da tecnologia, onde atua como supercondutor, ou na química, agindo como um excelente elemento filtrante, por exemplo (ALENCAR; SANTANA, 2017).

O grafeno é um material bidimensional, composto por átomos de carbono com hibridização sp^2 , dispostos em uma estrutura de favo de mel (WEI; SUN, 2015). Sua produção pode ser realizada através da clivagem mecânica do grafite, conhecida como método “*Scotch-Tape*”. De acordo com Almeida (2022):

“ [...] é uma esfoliação micromecânica, também chamada de modo prático de ‘esfoliação com fita adesiva’, envolve o uso de um material adesivo para descascar repetidamente um cristal em camadas, superando as forças de van der Waals. Os flocos de cristal podem então ser transferidos do filme adesivo para um substrato.”

Para observar as características de outros materiais em escala nanométrica, esta pesquisa utilizou dois tipos de gipsitas, a Gipsita Rosa (Figura 1) e a Gipsita Fibra (Figura 2).

Figura 1: Gipsita Rosa



Fonte: Instituto de Geociências – USP, 2023.

Figura 2: Gipsita Fibra



Fonte: Instituto de Geociências – USP, 2023.

Conforme Luz e Lins (2008, p. 505):

"O mineral gipsita é um sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que ocorre em diversas regiões do mundo e que apresenta um amplo e diversificado campo de aplicações. O grande interesse pela gipsita é atribuído a uma característica peculiar que consiste na facilidade de desidratação e reidratação. A gipsita perde 3/4 da água de cristalização durante o processo de calcinação, convertendo-se em um sulfato hemidratado de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), que, quando misturado com água, pode ser moldado e trabalhado antes de endurecer e adquirir a consistência mecânica da forma estável reidratada."

Devido à sua origem em bacias sedimentares, os principais depósitos de gipsita no Brasil estão localizados na Bacia Amazônica (Amazonas e Pará), na Bacia do Parnaíba (Maranhão e Tocantins), na Bacia Potiguar (Rio Grande do Norte), entre outras (SOBRINHO *et al.*, 2001).

A gipsita é amplamente utilizada em sua forma natural em indústrias agrícolas e na indústria de cimento. Já em sua forma calcinada, conhecida como gesso, pode ser encontrada na construção civil, em materiais ortopédicos ou odontológicos, entre outros. A aplicabilidade da gipsita nas indústrias, juntamente com o entendimento de que materiais bidimensionais podem apresentar propriedades ainda não observadas, incentiva a busca por compreender a gipsita em escala nanométrica.

METODOLOGIA

O processo de esfoliação de materiais é importante para que se possa obter nanofolhas bidimensionais (2D), o que é o objetivo desta pesquisa.

A obtenção de nanofolhas 2D pode ser realizada por meio de dois métodos: esfoliação mecânica com fita adesiva e esfoliação em fase líquida. O método de esfoliação mecânica com fita adesiva consiste, segundo Almeida (2022), em envolver o material com fita adesiva. O material é descascado repetidamente em camadas pela fita, transferindo as camadas de nanofolhas para a fita adesiva e, posteriormente, para um substrato.

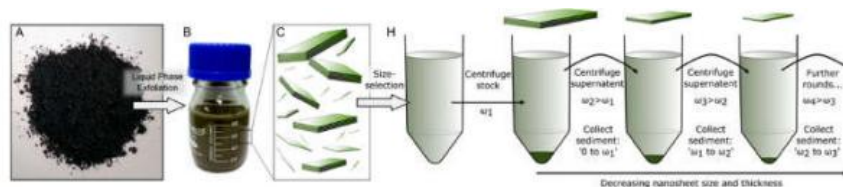
O outro método de produção de nanomateriais 2D é a esfoliação em fase líquida (LPE – “*liquid-phase exfoliation*”). Conforme destacado por Beckes *et al* (2016), esse método apresenta uma evolução significativa na produção de materiais bidimensionais em comparação com o método de esfoliação com fita. Ele é mais versátil, sendo aplicado a uma ampla gama de materiais em camadas, além de ser simples, potencialmente escalável e relativamente barato em termos de custo. Devido a essas características, esse método foi amplamente adaptado para os materiais em estudo no presente trabalho.

Para iniciar o processo de esfoliação, foi necessário primeiro moer a Gipsita Rosa e a Gipsita Fibra, de modo que pudessem passar por uma peneira granulométrica de 75 μm .

O processo de moagem começou com a redução da granulometria das rochas por meio de impactos causados por um martelo. Após essa primeira redução, outro procedimento de moagem foi realizado. Os materiais resultantes do primeiro processo foram depositados em um pilão de cerâmica e passaram por outra moagem, obtendo uma redução significativa na granulometria, com o objetivo de permitir a peneiração na peneira granulométrica de 75 μm .

Após a conclusão do processo de moagem, uma solução surfactante foi preparada, contendo cerca de 10 ml de Dimetilformamida (DMF), na qual foram depositados 60 mg de pó de gipsita. Um processo semelhante pode ser observado na Figura 3 (A, B).

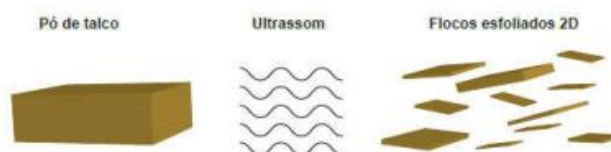
FIGURA 3: Esfoliação de grafite em fase líquida com diversas etapas de centrifugação.



Fonte: Backes *et al.* (2016).

A solução foi colocada em um banho ultrassônico por 20,5 horas. A esfoliação LPE ocorreu nesse banho ultrassônico, onde o material desejado na nanoescala foi exposto a ondas mecânicas com energia suficiente para romper as ligações de van der Waals (Figura 4). Nesse processo, o DMF teve um papel importante, atuando não apenas como meio líquido para transportar as ondas mecânicas, mas também impedindo que os nanomateriais formassem novamente ligações de van der Waals.

FIGURA 4: Esfoliação em fase líquida



Fonte: Souza *et al.*, 2020.

Na etapa seguinte, a solução foi colocada na centrífuga (Figura 3 H) por 1 hora com aceleração máxima. Posteriormente, uma quantidade da solução esfoliada presente na parte superior do líquido foi

retirada utilizando uma pipeta. Essa solução foi depositada sobre um substrato de silício, que foi colocado em uma estufa a 60°C durante 1 hora.

As amostras produzidas foram analisadas por meio da técnica AFM.

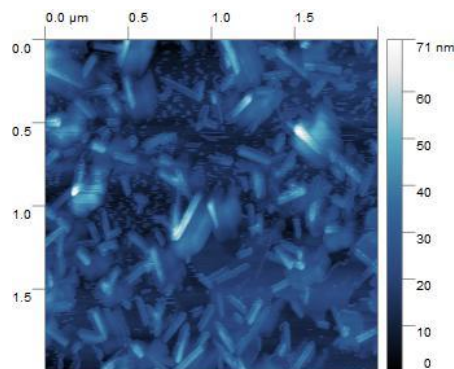
Durante esse processo de esfoliação, uma segunda amostra foi feita com a Gipsita Rosa. Nesse caso, todos os procedimentos citados anteriormente foram seguidos, mas com a diferença de que a etapa de centrifugação foi removida e uma etapa de decantação foi adicionada. A etapa de decantação consistiu em manter a amostra em repouso por duas semanas, permitindo que ocorresse a diferença de densidade entre os flocos e o meio líquido. Isso teve a finalidade de manter apenas os flocos menores (nanométricos) na superfície.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Três amostras foram preparadas com diferenças no processo de separação dos flocos grandes e pequenos. Amostras de Gipsita Fibra e Gipsita Rosa foram centrifugadas para ocorrer a separação no tamanho dos flocos, enquanto uma segunda amostra de Gipsita Rosa passou pelo processo de decantação.

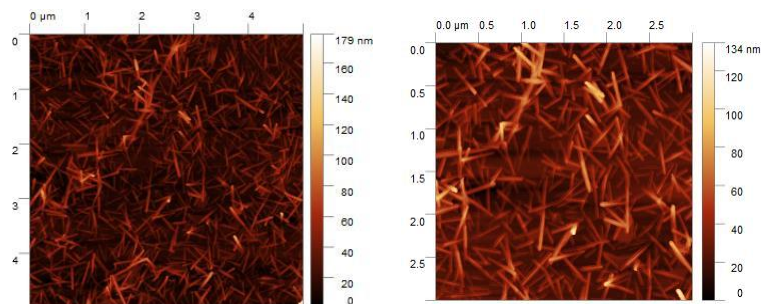
Em todos os processos, foi possível obter estruturas monométricas de Gipsita, como pode ser observado nas imagens de AFM nas Figuras 5 a 7.

Figura 5: Imagem das fitas de Gipsita Rosa (Decantação) obtidas por AFM.



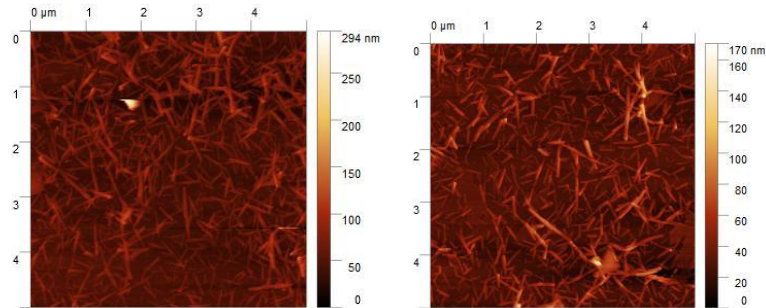
Fonte: Autores, 2022.

Figura 6: Imagens das fitas de Gipsita Rosa (Centrifugada) obtidas por AFM.



Fonte: Autores, 2022.

Figura 7: Imagens das fitas de Gipsita Fibra (Centrifugada) obtidas por AFM.

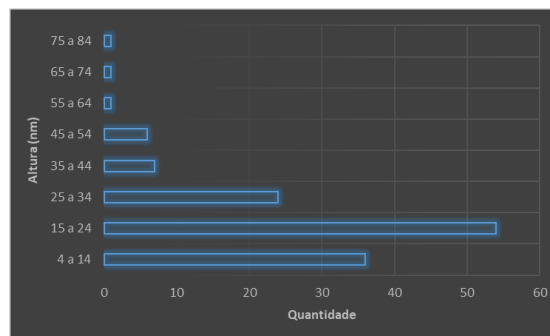


Fonte: Autores, 2022.

Ao comparar a Figura 5 e a Figura 6, observou-se que o processo de decantação não se demonstrou eficiente na separação de fitas maiores das menores como gostaríamos. Esse fato tornou inviável efetuar uma análise estatística nessa amostra.

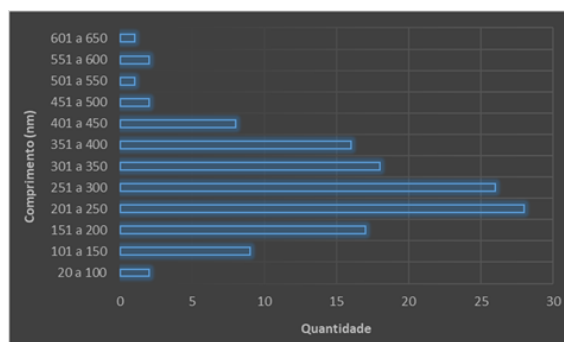
Para a realização da análise estatística, foram coletadas e analisadas as medidas de altura, comprimento e largura de cerca de 130 fitas de Gipsita Fibra e 110 fitas de Gipsita Rosa. O resultado dessas medidas pode ser visto nos Gráficos 1 a 6.

Gráfico 1: Proporção de altura entre as fitas de Gipsita Fibra.



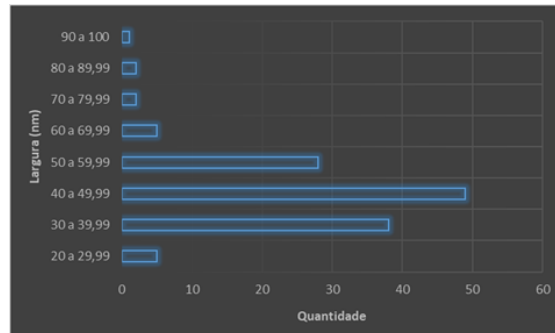
Fonte: Autores, 2022.

Gráfico 2: Proporção de comprimento entre as fitas de Gipsita Fibra.



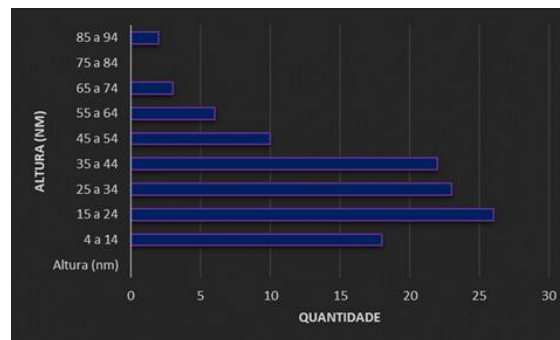
Fonte: Autores, 2022.

Gráfico 3: Proporção de largura entre as fitas de Gipsita Fibra.



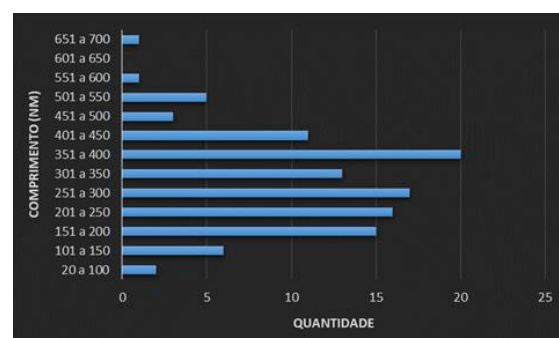
Fonte: Autores, 2022.

Gráfico 4: Proporção de altura entre as fitas de Gipsita Rosa.



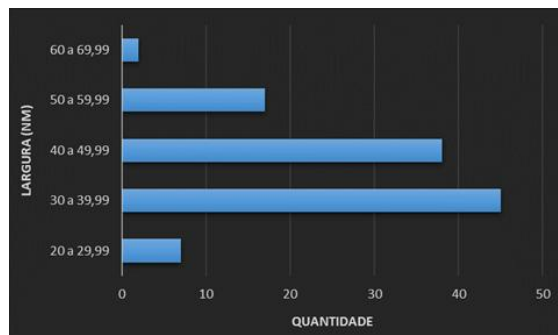
Fonte: Autores, 2022.

Gráfico 5: Proporção de comprimento entre as fitas de Gipsita Rosa.



Fonte: Autores, 2022.

Gráfico 6: Proporção de largura entre as fitas de Gipsita Rosa.



Fonte: Autores, 2022.

Após esse processo de coleta, é possível determinar que a Gipsita Fibra possui altura média de 22,28 nm, comprimento médio de 278,90 nm e largura média de 45,52 nm, enquanto a Gipsita Rosa possui altura média de 31,63 nm, comprimento médio de 302,27 nm e largura média de 40,97 nm.

Nota-se que o comprimento e a altura média da Gipsita Rosa são maiores do que os da Gipsita Fibra. Esse fato contribuiu para facilitar o processo de coleta de medidas das fitas de Gipsita Fibra em relação à Gipsita Rosa.

CONCLUSÕES:

O processo de esfoliação em meio líquido, utilizando o DMF como surfactante, mostrou-se eficiente tanto para a esfoliação da Gipsita Rosa quanto para a Gipsita Fibra.

A esfoliação da Gipsita Rosa em meio líquido, associada a um processo de decantação, mostrou-se ineficiente, sendo inviável realizar as medições para a análise estatística. Em contrapartida, a esfoliação da Gipsita Rosa e Gipsita Fibra em meio líquido, associada ao procedimento de centrifugação, demonstrou ser bem eficiente e indispensável.

Novos testes, verificando a forma de deposição das soluções em substrato para análise de AFM, devem ser realizados com o objetivo de obter imagens com as nanoestruturas mais dispersas, o que possibilitará uma melhor análise estatística da dispersão de tamanho dessas estruturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ALENCAR, Eduardo; SANTANA, Delano. **Processos de obtenção do grafeno, suas aplicações e sua importância para o Brasil**. Oswaldo Cruz paper, 2017. Disponível em: http://revista.oswaldocruz.br/Content/pdf/Edicao_16_ALENCAR_Eduardo.pdf . Acesso em: 03 de jan. de 2022

ALMEIDA, C. C. S. **Sistema de preparação de amostras de heteroestruturas 2D**. 2022. 30 f. Monografia (Bacharelado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2022.

BACKES, C.; *et al.* **Guidelines for exfoliation, characterization and processing of layered materials produced by liquid exfoliation**. Chemistry of materials, v. 29, n. 1, p. 243-255, 2017.

FERNANDES, B. C. C.; *et al.* **Produção e caracterização de compósitos poliméricos funcionais com incorporação de minerais em nanoescala**. IFMG – Campus Ouro Preto, 2020.

FERREIRA, A. A. P.; YAMANAKA, H. **Microscopia de força atômica aplicada em imunoenaios**. Química Nova, v. 29, p. 137-142, 2006.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas & minerais Industriais: usos e especificações**. 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 990p.

SOBRINHO, A. C. P. L.; *et al.* **Balanço Mineral Brasileiro**. Departamento Nacional de Produção Mineral– DNPM. Recife, PE. Gipsita, p. 1-23, 2001.

SOUZA, S. M.; *et al.* **Aproveitamento de minerais e rejeitos para síntese e caracterização de compósitos poliméricos funcionais**. IFMG – Campus Santa Luzia / Ouro Preto, 2020.

WEI, Y.; SUN, Z. **Liquid-phase exfoliation of graphite for mass production of pristine few-layer graphene**. *Current opinion in colloid & interface science*, v. 20, n. 5-6, p. 311-321, 2015.

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi apoiada pelo CNPq, CAPES, FAPEMIG, Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, INCT-Nano-Carbono, PROPPIUFOP, PRPPG-IFMG e IFMG – Campus Ouro Preto. Os autores agradecem ao Sr. Antônio Pinto G. L. Neto pelas amostras minerais.